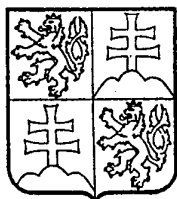


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 274 032

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

(21) PV 178 - 89.M

(22) Prihlášené 10 01 89

(40) Zverejnené 12 07 90

(45) Vydané 01 06 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 05 G 3/08

(75) Autor vynálezu

KUDLIČKOVÁ JANA prom. chem. CSc., BRATISLAVA,
HÁLA SLAVOJ ing. CSc., PRAHA

(54)

Prostriedok na inhibíciu nitrifikácie

(57)

Riešenie sa zaoberá inhibíciou nitrifikácie v pôde využitím novej vlastnosti furalu pri aplikácii jeho optimálneho množstva v nosnom médiu, napr. vo vode do vrchnej vrstvy pôdy. Výhodou tohoto inhibítora je jeho krátka perzistencia v pôde v pôvodnej forme a netoxické produkty vznikajúce pri oxidoredukčných procesoch v pôde. Riešenie sleduje ochranu zložiek životného prostredia pred ich kontamináciou zdravie škodlivými dusičnanmi pri maximálnom dodržiavaní hygieny pôdy.

Vynález sa týka prostriedku na inhibíciu nitrifikácie a zameriava sa nielen na zníženie nežiadúceho množstva dusičnanov v pôde a prírodných vodách, ale najmä na zníženie ich obsahu v rastlinách a rastlinných produktoch.

Z praxe a odbornej literatúry sú známe rôzne prípravky s inhibičným účinkom na mikrobiálnu premenu amoniakálnej formy dusíka na formu dusičnanovú. Cieľom ich aplikácie do pôdy je znížiť obsah zdraviu škodlivých dusičnanov v rastlinách, rastlinných produktoch a prírodných vodách. Súčasne s týmto výskumom je vyvíjaná snaha o ekonomickejšie zhodnotenie využívania aplikovaných hnojív na tvorbu úrod, nakoľko inhibítory nitrifikácie obmedzujú možnosť strát dusíka z hnojív v dôsledku migrácie dusičnanov do spodných horizontov a podzemných vôd. Doteraz používané inhibítory nitrifikácie sú prevažne derivátmi pyrazolu, pyridínu, pyrimidínu, alebo zlúčeniny kyanidové, dikyanidové, sulfokyanidové, triazolové a pod. Používa sa aj urotropín, karaniin. Nevýhodou používania týchto inhibítorov nitrifikácie býva ich zložitá technológia výroby náročná na suroviny, tlakové a energetické podmienky. Často v literatúre nie sú uvádzané ani ich degradačné produkty a perzistencia, ktoré z hľadiska ochrany životného prostredia sú údaje veľmi významné. Jedným z používaných prípravkov je napríklad pod obchodným označením známy N-Serve, ktorý obsahuje aktívnu zložku 2-chlór-6 (trichlórmetyl)pyridín. Tento však hydrolyzuje na kyselínu 6-chlórpicolínovú, ktorá je karcinogénnou látkou. Vzhľadom na to, že sa ukladá v pečeni a v ďalších vnútorných orgánoch, i keď v malých množstvách, pretrvávajúci prísun do organizmu je povážlivý. Ďalšie používané inhibítory nitrifikácie sú pomerne drastickým zásahom do pôdy a diskutabilná je aj ich selektivita vzhľadom na ostatné mikrobiálne populácie. Ich aplikáciou môže dôjsť nielen k ďalšiemu znečisťovaniu i tak už v súčasnosti znečistených pôd, ale aj k čiastočnej sterilite pôdy v dôsledku úhynu niektorých mikrobiologických kmeňov. Mnohé z vyššie uvedených inhibítorov nitrifikácie sú rozpustné prevažne len v organických rozpúšťadlách, čo opäť v dôsledku ich aplikácie prináša ďalšie negatívum z hľadiska hygieny pôdy a prírodných vôd. Nie menej významnou nevýhodou je aj tá skutočnosť, že prevažná väčšina známych inhibítorov nitrifikácie sa vyrába v zahraničí, takže ich aplikácia je podmienená dovozom.

Vynález si kladie za cieľ odstrániť, alebo aspoň eliminovať vyššie uvedené nevýhody a nedostatky. Prináša riešenie, ktorého uplatnenie v praxi umožňuje znížiť obsah dusičnanov v rastlinách, pôde a prírodných vodách. Riešenie podľa vynálezu využíva k inhibícii nitrifikácie látku, ktorá v pôvodnom stave vykazuje v pôde krátkodobú perzistenciu 1-30 dní a po tomto období nebola zistená ani vo vodách ani v rastlinách. Táto skutočnosť bola dokázaná aj pomocou plynovej hmotnostnej chromatografie.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že ako inhibítor nitrifikácie je použitý fural, prípadne niektoré jeho zlúčeniny.

Fural, alebo tiež 2-furaldehyd, či 2-furánkarbaldehyd je heterocyklická zlúčenina polyfunkčného chemického charakteru, ktorá je podmienená prítomnosťou éterického kyslíka, diénového systému dvojitych väzieb a reaktívnej karbonylovej skupiny. Čistý fural, ktorý sa používa k aplikácii do pôdy je bezfarebná kvapalina zápachom pripomínajúca vôňu ražného chleba, niekedy s mandľovým nádychom. V prítomnosti vzdušeného kyslíka dochádza k jeho autooxidácii, vzniká kyselina mravčia a zložitejšie karboxylové kyseliny. Autooxidáciu spomaľuje prítomnosť vody a terciárnych amínov. Doposiaľ v procesoch oxidácie boli zistené nasledovné produkty: kyselina maleínová, kyselina pyrosilizová, γ -kaprolaktón, kyselina jantárová. Oxidačnou aminolýzou bol získaný furonitril, pri nitrácii 5-nitrofuraldiacetát. Redukčnými produktami sú: tetrahydrofurfural-alkohol, furfuryl-alkohol, 1,5-pentadiol. Všetky tieto látky poznáme ako netoxické a mnohé zaraďujeme

medzi rastové stimulátory ako napr. kyselinu jantárovú, maleínovú alebo látky s pesticíd-nými účinkami, napr. kyselinu pyroslizovú. Pre poľnohospodárstvo sú zaujímavé najmä oxi-dačné produkty a dusíkaté látky, ktoré vznikajú pri oxidačnej aminolýze. U prevzdušne-ných pôd vyznačujúcich sa oxidačnou schopnosťou, bohatých na humus s intenzívnou biolo-gickou činnosťou, pri ktorej vznikajú amoniakálne formy dusíka, ktorých obsah sa dopí-ňa ešte hnojením, sú podmienky pre prirodzenú tvorbu týchto látok. Ich vznik podporuje aj prítomnosť vápna, molybdénu, hliníka, železa ako aj stopy niklu a pod., ktoré sa pri-rodzene v pôde nachádzajú. K uvedeným procesom je v niektorých prípadoch požadovaný P_2O_5 , ktorý však sa dodáva pri hnojení superfosfátom. Najvhodnejšie podmienky pre prie-beh procesov sú u čiernic, černozemí, fluvizemí, ale aj kambizemí. Práve na týchto pôd-ných typoch u nás z dovozových príčin doposiaľ v obmedzenom množstve používaný inhibítor nitrifikácie N-Serve vykazuje neuspokojivé účinky. Navyše, jeho rozkladným produktom, na rozdiel od furalu je karcinogénna látka 6-chlórpikolínová kyselina - 6-CPA. Vyznačuje sa tiež väzbou na organickú hmotu, čo nie je veľmi žiadúce z hľadiska hygienického a znižuje inhibičný účinok. Výrobca síce uvádza relatívne rýchly polčas jej rozpadu - 8 dní, ale za podmienok, kedy teplota prostredia, t.j. pôdy, je $25^{\circ}C$ a k urýchleniu dochádza prostredníctvom slnečného svetla. Takéto podmienky sú však pre pôdu ťažko splniteľné aj čo i len v teplých klimatických podmienkach v letných mesiacoch, čo značí sú dosiahnu-teľné maximálne v čase uprostred vegetačného obdobia, aj to v južných oblastiach. Navyše sa u nás nikto nezaobráťa zisťovaním rezíduí 6-CPA, čo zvyšuje riziko ohrozenia zdravia, nakoľko táto po prijímaní do organizmu sa kumuluje v pečeni, tuku a ďalších orgánoch. S N-Serve sa pracuje v ČSSR prakticky od r. 1978 a uspokojivé výsledky sa dosahujú hlavne na degradovaných ruzyňských hnedozemiach, ktoré však na rozdiel od ostatných pôdných typov sa nevyznačujú významnou biologickou aktivitou v dôsledku nízkeho obsahu humusu a sú menej úrodné s nižšou produkciou dusičnanov. Z hľadiska ochrany životného prostredia je však potrebné nájsť vhodný inhibítor nitrifikácie pre úrodné pôdy, intenzívne poľno-hospodársky obhospodarované, v pôdach ktorých je intenzívna tvorba dusičnanov. Potrebu vhodného inhibítora pre tieto oblasti zvyšuje ešte často aj prítomnosť zdrojov pitnej vody.

Čistý fural neobsahuje žiadne prímеси. Jedine pri styku so vzdušným kyslíkom sa oxi-duje, tmavne, čo však nie je na závädu účinkom. Koncentrovaný fural je toxický, prahová koncentrácia zápachu je $1,0 \text{ mg.m}^{-3}$. Maximálna koncentrácia emisie je 20 mg.m^{-3} ak je táto väčšia ako $0,1 \text{ kg.hod}^{-1}$. Maximálna povolená koncentrácia vo vzduchu v ZSSR a NDR je 10 mg.m^{-3} , USA a NSR 20 mg.m^{-3} . Faktory znečistenia vody furalom: BSK - 0,77 a CHSK - 1,54-1,67. V koncentráciách vyšších ako 1 mg.l^{-1} brzdí BSK v odpadných vodách. Maxi-málna prípustná koncentrácia pre vodojemy je 1 mg.l^{-1} . Pre vody, ktoré sa podrobujú biologickému čisteniu je maximálna prípustná koncentrácia 1000 mg.l^{-1} . Čistenie odpad-ných vôd od furalu je riešené pridávaním vápna. Pri koncentráciách $1,55-5,0 \text{ mg.l}^{-1}$ vo vodách zabraňuje premene amoniaku na nitrity. Pre krysy je akútna orálna toxicita $LD_{50} - 0,05-0,1 \text{ g.kg}^{-1}$, myši $LD_{50} - 0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ a pre psov $LD_{50} - 0,65 \text{ g.kg}^{-1}$. Pri mi-nútovom vdychovaní koncentrácie 3 mg.l^{-1} vo vzduchu nastáva podráždenie spojiviek a sliznice. Pri vdychovaní počas 3 mesiacov pri koncentrácii $0,007-0,053 \text{ mg.l}^{-1}$ vo vzdu-chu nastáva zápal spojiviek, sliznice a bolesti hlavy. Pri metabolickej premene v or-ganizme človeka sa okysličuje na kyselinu pyroslizovú a v tejto forme sa vylučuje mo-čom, čiastočne v nezmenenej forme, potom sa uvoľňuje z organizmu tiež močom a vydychova-ním. Podobnou a často aj vyššou toxicitou sa vyznačujú u nás často používané pesticídy, preto sú často predpisované ochranné prostriedky pri ich aplikácii a u N-Serve napríklad takéto až presné hygienické požiadavky a kritériá ani nie sú známe. Navyše nám nie je známy ani osud už uvedeného karcinogénneho produktu - 6-CPA v organizme. Fural sa vyrába u nás z kukuričných šúlkov, rastlinného a drevného odpadu. Doposiaľ u nás a v zahraničí sa používal na rafináciu niektorých frakcií ropy, výrobu lakov, farieb, polymérov bio-

cídnych prípravkoch a liečiv.

Na báze furalu sa vyrábajú prostriedky s repelentnými a insekticídnymi vlastnosťami, niektoré nitrofuránové zlúčeniny sú účinnejšie ako známe antibiotiká penicilín a tetracyklín. Produktami komerčnej výroby nitrofuránových liečiv v ZSSR a USA sú najmä: Furacilín, Furoguanidín, Furokrolón, Furazidín, Furamicid. Všetky vyššie uvedené hygienické aspekty a vlastnosti furalu

Druhá etapa - Porovnanie inhibičných účinkov inhibítorov na obsah dusičnanov kvalitu a výšku úrody

Tab. č. 1

var. hnoj.	ozimná repka 1983/84				kukurica na zrno 1985		cukrová repa 1986					kukurica na siláž 1987		ozimná repka 1987/88			
	úroda t.ha ⁻¹	tuk %	lísky NO ₃ ⁻ mg.kg ⁻¹	výnos tuku q.ha ⁻¹	úroda q.ha ⁻¹	zelená hmota NO ₃ ⁻ mg.kg ⁻¹	úroda q.ha ⁻¹	rafináda cukrov %	úroda cukru q.ha ⁻¹	amoni- no ky- seliny	úroda t.ha ⁻¹	zelená hmota NO ₃ ⁻ mg.kg ⁻¹	úroda t.ha ⁻¹	tuk %	úroda tuku q.ha ⁻¹	zelené lísky NO ₃ ⁻ mg.kg ⁻¹	
1.	1,07	38,3	105	4,10	39,81	1280	375,83	12,20	45,84	6,76	39,0	58	1,04	42,70	4,44	51	
2.	1,46	38,7	740	5,65	64,75	2800	353,28	12,51	44,20	6,61	42,33	150	1,45	42,23	6,12	86	
3.	1,27	35,6	109	4,52	55,13	1600	353,28	13,14	46,42	6,41	20,0	51	1,25	41,33	5,17	47	
4.	1,62	39,1	39	6,33	58,63	2500	398,38	12,36	45,26	6,42	38,33	46	1,39	41,21	5,72	47	

1. nehnocovaná kontrola

2. N₁₀₀³100K₉₀

3. N₁₀₀³100K₉₀ + 1,5 % N-Seve od r. 1985 - 15 % fural 2 x

4. N₁₀₀³100K₉₀ + 15 % fural s hnojivom. Hnojivo vo všetkých (NH₄)₂SO₄

1. etapa ^{15}N v % z aplikovaného hnojiva v systéme pôda - voda - rastlina
 1. etapa aplikácia 1,5 % N-Serve (24 E), hnojivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (11,6 atm % ^{15}N aplikované v r. 1989-jeseň
 porast: pšenica Sáva

Tab. č. 2

	Pôda N_t		Rastl. N_t		Podz.vody		odber úrod +vyplavovan.		Spolu		zrážky (mm)		teplota vzduchu(°C)		vlhkosť pôdy % MKK	
	1979	1980	1979	1980	1979	1980	1979	1980	1979	1980	1979	1980	1979	1980	1979	1980
130 kg.ha ⁻¹ N	68,3	55,7	30,4	20,3	0,68	0,80	52,16		99,4	76,8	365	485	12,3	13,5	84,2	85,3
130 kg.ha ⁻¹ N 1,5 % N-Serve	63,4	64,1	36,9	20,0	0,58	1,23	61,05		100,4	87,7	365	485	12,3	13,5	84,7	84,9

Bilancia N využitia a strát dusíka 1978-1980 z celkového vyplaveného a využitého N z hnojiva aplikovaného 1,5 % N-Serve (24 E) hnojivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (11 atm % ^{15}N aplikované v r. 1979 - jeseň)
 porast: pšenica Sáva

(+) 14 N + 15 N; x) celkový, t.j. 14 N + 15 N)

Tab. č. 3

Rok	Straty do podzemnej vody										Odber ozimnou pšenice					
	1979					1980					1979			1980		
	Celkove vyplavený g.m ⁻² N ^x	% z hnojiva za obd.	pri závl.	% z hnojiva za obd.	Celkove vyplave- ný -2- g.m ⁻² N ^x	% z hnojiva za obd.	pri závl.	výnos sušiny g.m ⁻²	mg.g ⁻¹ N ^x	% N z hnojiva	výnos sušiny g.m ⁻²	mg.g ⁻¹ N ^x	% N z hnojiva	výnos sušiny g.m ⁻²	mg.g ⁻¹ N ^x	% N z hnojiva
1. nehn.kont.	6,14	x	x	x	8,28	x	x	nehn.kont.	neosiata	x	370,6	16,4	x	467,0	19,66	20,27
2. 130 g.ha ⁻¹ N	4,14	0,45	0,23	0,44	1,48	0,44	0,36	249,0	21,71	30,39	467,0	19,66	20,27	314,6	16,30	20,36
3. 130 g.ha ⁻¹ N+N-Serve 1,5 %	4,58	0,34	0,24	1,67	2,59	1,67	1,56	141,0	22,95	36,98	314,6	16,30	20,36			

Vplyv furalu a N-Serve 24 E na obsah dusičnanov v zelenine pri lokálnom a rozmetanom
vnášaní hnojiva $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Tab. č. 4

va- rián	aplikácia hnojiva	1 9 8 7						1 9 8 8			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	nehnojená kontrola	178	1450	1200	90	18,5	112	156	800	235	750
2.	$\text{N}_{80}\text{P}_{80}\text{K}_{90}$ + N-Serve 24E	172					78				
3.	$\text{N}_{160}\text{P}_{80}\text{K}_{90}$ + N-Serve 24 E	210					165				
4.	$\text{N}_{80}\text{P}_{80}\text{K}_{90}$ R+P	36	1100	900	< 10	±10,0	39	64	127	350 ^{x)}	735 ^{x)}
5.	$\text{N}_{160}\text{P}_{80}\text{K}_{90}$ R+2P	38	900	930	30	±10,0	86	71	135	285 ⁺	885 ⁺

N-Serve 24 E (1,5 % z aplikovaného N

P = fural 15 % z aplikovaného N, L = lokálne, R = rozmetané

1 = špenát, 2 = reďkovka, 3 = uhorky nakladačky, 4 = kaleráb skorý, 5 = paradajky, 6 = mrkva,

7 = cibuľa, 8 = petržlen vňať, 9 = paprika, 10 = kel

x) $160 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \text{ N}$ } = zmena
+) $160 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \text{ N}$

Obsah reziduí furalu v zelenine
(aplikovaný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 1,5 % roztok furalu)

Tab. č. 5

variant hnojenja	porast	obsah NO_3^- mg.kg^{-1}	obsah reziduí fu- ralu mg.kg^{-1}	rok	čas po aplikácii furalu
80 kg.ha^{-1} N	mrkva	1655	0,0	1988	4 týždne po dru- hej aplikácii
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % furalu		39	0,1		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural 2x		86	3,1		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural	para- dajky	86	0,0	1988	3 týždne po apli- kácii furalu na list - pri sejbe
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural 2x		24	0,0		
nehnojená kontr.	špenát	840	0,0	1989	1 týždeň po apli- kácii furalu na list opakovaný odber pri zbere
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural		560	0,2		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural 2x		240	0,3		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural		88	0,0		
80 kg.ha^{-1} N	kapusta	1400	-	1989	4 dni po aplikácii furalu na list
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural		750	0,1		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural 2x		670	0,4		
80 kg.ha^{-1} N	kapusta	1210	0,0	1989	6 týždňov po apli- kácii furalu na list (opakovaný odber)
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural		940	0,0		
80 kg.ha^{-1} N + + 1,5 % fural 2x		470	0,0		

fural 1x = pri siatí a na list

Z uvedených výsledkov vyplynulo, že pod zeleninu aplikujeme fural maximálne v koncentrácii 1,5 % z aplikovaného dusíka v hnojive a neodporúča sa aplikáciu opakovať ku koreňom rastlín, najmä tých, čo majú vegetačnú dobu kratšiu ako 2 mesiace.

Príklad 4

V ďalšom experimente sme sledovali v poľných podmienkach účinok furalu na výšku a kvalitu ďalších olejnin, pričom aplikačný roztok bol pripravený analogicky s predchádzajúcimi príkladmi. Výsledky sú uvedené v tab. 6.

Výsledky ovplyvňovala vlhkosť v príslušnom ročníku. Vlhšie podmienky spomaľujú auto-oxidáciu a predlžujú účinok.

V záujme ochrany zložiek životného prostredia sa sledoval aj vplyv furalu na únik amoniakálnej formy dusíka do pôdy. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke (mg.kg^{-1} pôdy - priemery):

	4 dni aplikácii	7 dní po aplikácii	14 dní po aplikácii
nehnojená kont.	1,007	2,280	2,241
100 kg.ha^{-1} N	35,280	25,082	9,072
100 kg.ha^{-1} N + 1,5 % furalu	4,032	8,064	5,096

vlhkosť pôdy = 77,53 % MKK

Prostredníctvom vyplavovacieho pokusu v pôdnom prostredí s vysokou priepustnosťou, ktorým boli záhorské viate piesky, pri zvýšenej závlahe, t.j. prvý týždeň po aplikácii 15 % furalu vo výške 30 mm každý deň, neskôr tri krát týždenne, sa sledovalo vyplavovanie tohoto sledovaného prostriedku na inhibíciu nitrifikácie. V priebežne odebraných 72 vzorkách vôd neboli zistené ani stopy rezíduá furalu.

Vplyv furalu na výšku a kvalitu úrod niektorých olejnin

Tab. č. 6

	Plodina rok	variant hnojenia	% tuku vo vzorke	úroda t.ha	úroda tuku t.ha	ďalšie kva- litat. zmeny	hodnotenie
1.	Slnečnica	N ₈₀ P ₁₀₀ K ₉₀ + OF N ₈₀ P ₁₀₀ K ₉₀ + 15 % F	48,45	3,21	1,56	rozbor na linolové a erukové kys.	dobrá
2.	1987		50,61	5,82	2,94		veľmi dobrá
1.	Slnečnica	nehnojená + OF N ₈₀ P ₁₀₀ K ₉₀ + OF N ₈₀ P ₁₀₀ K ₉₀ + 15 % F	47,54	3,33	1,58	x) linol./er. 21,68/1,33 24,68/1,11 25,55/1,3	dobrá
2.	1988		49,56	3,72	1,84		dobrá
3.			48,54	7,99	3,87		veľmi dobrá
1.	Sója	nehnojená kontrola	18,35	1,40	0,257	rozbor na linolové a erukové kyseliny	veľmi dobrá
2.		nehnojená + 1,5 % F	17,73	1,02	0,180		dobrá
3.		N ₆₀ P ₁₀₀ K ₉₀	18,33	1,20	0,220		dobrá
4.		N ₆₀ P ₁₀₀ K ₉₀ + 1,5 % F	17,38	1,86	0,323		dobrá

x) Kyseliny linolové a erukové, ich obsah je jedným z kritérií kvality úrod.
Kvalitu zhoršujú erukové kyseliny.

Experimentálne získané výsledky, ktoré boli niekoľkokrát opakované počas takmer 10 rokov s N.Serve a 5 rokoch s furalom overované, preukázali novú vlastnosť furalu, a to ako inhibítora nitrifikácie. Tým sa jeho použitie rozširuje aj do rezortu poľnohospodárstva pri použití vlastných zdrojov. V porovnaní s doposiaľ používaným N-Serve sa jednoznačne preukázali vyššie účinky a širšie použitie čo sa týka pôdných typov a ich vlastností vyskytujúcich sa v ČSSR.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Použitie furalu ako prostriedku na inhibíciu nitrifikácie v pôde.